

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-059511

(43)Date of publication of application : 28.02.2003

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 2001-248270

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 17.08.2001

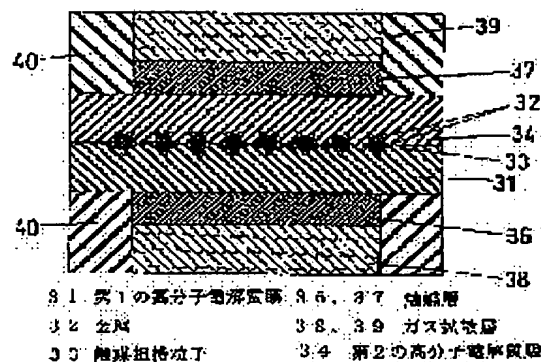
(72)Inventor : KOSAKO SHINYA
HOSAKA MASATO

(54) ELECTROLYTE FILM AND ELECTRODE JUNCTION FOR FUEL CELL, ITS MANUFACTURING METHOD AND POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolyte film and electrode junction for a fuel cell with bare minimum use of metal catalyst such as platinum, a polymer electrolyte fuel cell of high efficiency using the same, and a method of manufacturing the above electrolyte film and electrode junction in stable quality and with ease.

SOLUTION: The electrolyte film and electrode junction has metal-supporting particles contained in an intermediate part of a polymer electrolyte film, and the fuel cell uses the same. The electrolyte film is manufactured by the method of dispersing the above particles on a first polymer electrolyte film or of forming a polymer electrolyte film layer containing the above particles and combining a second polymer electrolyte film layer on its face. Or, the above electrolyte film is manufactured by the method of applying polymer electrolyte solution with the above particles dispersed on the first polymer electrolyte film, drying after leaving it as it is, and forming the second polymer electrolyte film having an unevenly distributed layer of the particles.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-59511

(P2003-59511A)

(43) 公開日 平成15年2月28日 (2003.2.28)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターミナル* (参考)

H 0 1 M 8/02
8/10

H 0 1 M 8/02
8/10

P 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-248270 (P2001-248270)

(22) 出願日 平成13年8月17日 (2001.8.17)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 古佐小 慎也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 保坂 正人

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

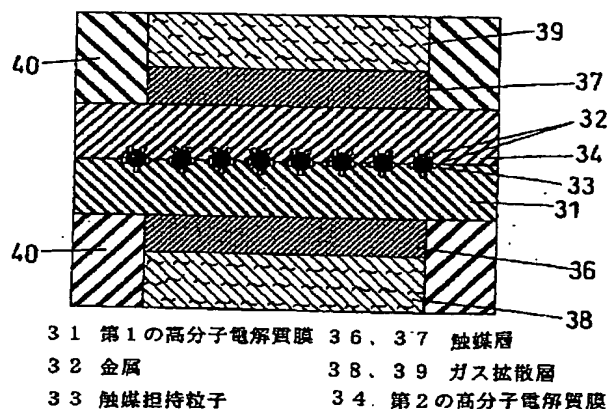
Fターム (参考) 5H026 AA06 BB02 BB03 BB04 CC01
CC03 CX05 EE02 EE05 EE19

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電解質膜-電極接合体、その製造方法、および高分子電解質型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 白金などの金属触媒の使用量を必要最小限に止めた燃料電池用電解質膜-電極接合体と、これを用いた高性能の高分子電解質型燃料電池を提供する。さらに、上記電解質膜-電極接合体を安定した品質で容易に製造できる方法を提供する。

【解決手段】 高分子電解質膜の中間部に金属担持粒子を含ませた電解質膜-電極接合体、およびこれを用いた燃料電池。上記電解質膜は、第1の高分子電解質膜上に、前記粒子を散布し、あるいは前記粒子を含む高分子電解質層を形成し、この面に第2の高分子電解質膜を結合させる方法で作製する。あるいは、上記電解質膜は、第1の高分子電解質膜上に前記粒子を分散させた高分子電解質溶液を塗布し、これを放置した後乾燥して、前記粒子の偏在層を有する第2の高分子電解質膜を形成する方法で作製する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子電解質膜とその両面に配した一対の電極とを有し、前記高分子電解質膜の中間部に金属を担持した粒子を含むことを特徴とする燃料電池用電解質膜-電極接合体。

【請求項 2】 前記高分子電解質膜の中間部に含まれる金属を担持した粒子が、燃料ガス流路の入口に近い側で単位面積あたり高い含有量で分布し、燃料ガス流路の出口に近い側にかけて単位面積あたり低い含有量で分布している請求項 1 に記載の燃料電池用電解質膜-電極接合体。

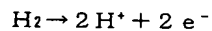
【請求項 3】 前記金属を担持させる粒子が炭素粒子である請求項 1 または 2 に記載の燃料電池用電解質膜-電極接合体。

【請求項 4】 第 1 の高分子電解質膜上に、金属を担持した粒子を散布する工程、前記粒子を散布した側の第 1 の高分子電解質膜の面に、第 2 の高分子電解質膜を結合させる工程、および、前記結合された第 1 および第 2 の高分子電解質膜上に、それぞれ触媒層を形成する工程を有することを特徴とする燃料電池用電解質膜-電極接合体の製造方法。

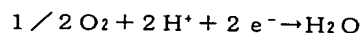
【請求項 5】 第 1 の高分子電解質膜上に、金属を担持した粒子を分散させた高分子電解質溶液を塗布する工程、前記溶液を塗布した第 1 の高分子電解質膜を放置し、前記塗布溶液中の前記粒子を前記塗布溶液の下層部に偏在させる工程、前記粒子を下層部に偏在させた前記塗布溶液中の溶媒を揮発させ、第 2 の高分子電解質膜を前記第 1 の高分子電解質膜上に形成する工程、および、前記第 1 および第 2 の高分子電解質膜上に、それぞれ触媒層を形成する工程を有することを特徴とする燃料電池用電解質膜-電極接合体の製造方法。

【請求項 6】 第 1 の高分子電解質膜上に、金属を担持した粒子を分散させた高分子電解質溶液を塗布する工程、前記塗布溶液中の溶媒を揮発させ、前記第 1 の高分子電解質膜上に前記粒子を含む高分子電解質層を形成する工程、前記第 1 の高分子電解質膜の高分子電解質層側の面に、第 2 の高分子電解質膜を結合させる工程、および、前記結合された第 1 および第 2 の高分子電解質膜上に、それぞれ触媒層を形成する工程を有することを特徴とする燃料電池用電解質膜-電極接合体の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1～3 のいずれかに記載の燃料電 *



【0007】 カソード側触媒層 37 では、アノードから移動してきたプロトンと酸素との次式 (2) の反応によ※



【0009】 高分子電解質膜の材料としては、 $-\text{CF}_2-$ を主鎖とし、これにスルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) を末端官能基とする側鎖をペンダントしたパーフルオロカーボンスルホン酸、例えばデュボン社製の Nafion など一般的に使用されている。これらの高分子電解質の

* 池用電解質膜-電極接合体を備えた高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高分子電解質型燃料電池 (以下、PEFC で表す) に使用する高分子電解質膜と電極との接合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 PEFC は、水素などの燃料ガスと空気など酸素を含有する酸化剤ガスを電気化学的に反応させることで、化学エネルギーを電気エネルギーと熱に変換させるものである。PEFC の発電要素を構成する電解質膜-電極接合体 (以下、MEA で表す) の一例を図 6 を用いて説明する。プロトンを選択的に輸送する高分子電解質膜 61 の両側の面のそれぞれに、アノード側およびカソード側の触媒層 36 および 37 が密着して配置されており、これらのそれぞれの外側には、ガス透過性と電子導電性を有するアノード側およびカソード側のガス拡散層 38 および 39 が密着して配置されている。

【0003】 さらに、高分子電解質膜 61 の両側の面の周縁部に、それぞれガスケット 40 を密着して配置することで、ガスケット付きの MEA が構成される。触媒層 36 および 37 は白金族の金属を担持した炭素粒子を主成分とし、プロトン伝導性の高分子電解質を混合した層である。ガス拡散層 38 および 39 には、通常、カーボンペーパーやカーボクロスなどを撥水処理した通気性を有する導電性材料が使用される。

【0004】 この MEA を用いて構成した PEFC では、アノード側ガス拡散層 38 あるいはカソード側ガス拡散層 39 の外側に設けたセパレータ板の反応ガス流路から供給された燃料ガスあるいは酸化剤ガスが、それぞれのガス拡散層 38 あるいは 39 を透過して、それぞれの触媒層 36 あるいは 37 に到達する。また、前記のガスケット 40 により、MEA に供給された燃料ガスや酸化剤ガスのリーク、およびこれら二種類のガスの混合が防止される。

【0005】 PEFC から電力を取り出すためには、高分子電解質膜中をプロトンが移動しなければならない。そのプロトンは、アノード側触媒層 36 のなかで次式

(1) の反応によって生じる。

【0006】

(1)

※ 水が生成する。

【0008】

(2)

膜は、スルホン酸基が凝集してできた三次元ネットワーク状に広がる導通路を有し、その導通路が水分を含んだ状態でプロトン伝導性の電解質として機能する。従って、高分子電解質膜のプロトン伝導性を向上させるためには、電池作動中に高分子電解質膜を常に適度に湿潤な

状態に保つ水分管理が重要である。従来からの高分子電解質膜の水分管理は、供給する燃料ガスや酸化剤ガスに水蒸気を混合して高分子電解質膜を加湿する方法で行われている。

【0010】上記よりも有効な高分子電解質膜の加湿方法として、白金などの金属を高分子電解質膜に含ませる方法が提案されている（例えば特開平7-90111号公報）。これは、高分子電解質膜の導通路をクロスオーバーしてくる水素ガスと酸素ガスを白金などの金属の作用により反応させて膜内で水を自己生成させ、その水で高分子電解質膜を内部から加湿する方法（自己加湿法）である。自己加湿法には、クロスオーバーによるセル電圧の低下が抑制される利点がある。

【0011】しかし、自己加湿法に用いる高分子電解質膜を作製するためには、高分子電解質膜中のスルホン酸基のプロトンに白金アンミン錯体とイオン交換させる工程、その白金イオンをヒドラジンなどで還元して金属白金として析出させるために、高温で長時間反応させる工程、スルホン酸基をプロトン化して元の状態に戻すために、塩酸などで処理する工程、および前記の各工程終了後に高分子電解質膜をイオン交換水あるいは蒸留水で十分に洗浄する工程が必要である。このように、上記の高分子電解質膜の作製には煩雑なプロセスが必要なため、極めて長い製造時間を要するという問題がある。

【0012】またこの方法で作製された高分子電解質膜は、スルホン酸基のプロトンに白金アンミン錯体とイオン交換させるときのイオン交換率の制御が困難なので、白金含有量のバラツキが大きくなる。そのため、この膜を用いた電池の特性バラツキが大きくなるという問題がある。この問題を解決するために、高分子電解質膜のスルホン酸基のプロトンの全てを白金アンミン錯体とイオン交換させようとすると、イオン交換反応に極めて多くの時間を要する。その上に、白金の存在場所として最も有効な高分子電解質膜の中間部以外の領域にも高価な白金を多量に含有させることになるので、これが低コスト化の妨げとなる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来技術の問題を解決し、白金などの金属の使用量を必要最小限に止めた高性能の燃料電池用電解質膜-電極接合体、およびこれを用いた高性能の高分子電解質型燃料電池を提供することを目的とする。さらに本発明は、前記電解質膜-電極接合体を安定した品質で容易に製造できる方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の燃料電池用電解質膜-電極接合体は、高分子電解質膜とその両面に配した一対の電極とを有し、前記高分子電解質膜の中間部に金属を担持した粒子を含むことを特徴とするものである。高分子電解質膜の中間部に含まれる金属を担持した

粒子は、燃料ガス流路の入口に近い側で単位面積あたり高い含有量で分布し、燃料ガス流路の出口に近い側にかけて単位面積あたり低い含有量で分布していることが好ましい。

【0015】本発明の燃料電池用電解質膜-電極接合体の第1の製造方法は、第1の高分子電解質膜上に、金属を担持した粒子を散布する工程、前記粒子を散布した側の第1の高分子電解質膜の面に、第2の高分子電解質膜を結合させる工程、および、前記結合された第1および第2の高分子電解質膜上に、それぞれ触媒層を形成する工程を有することを特徴とするものである。

【0016】本発明の燃料電池用電解質膜-電極接合体の第2の製造方法は、第1の高分子電解質膜上に、金属を担持した粒子を分散させた高分子電解質溶液を塗布する工程、前記溶液を塗布した第1の高分子電解質膜を放置し、前記塗布溶液中の前記粒子を前記塗布溶液の下層部に偏在させる工程、前記粒子を下層部に偏在させた前記塗布溶液中の溶媒を揮発させ、第2の高分子電解質膜を前記第1の高分子電解質膜上に形成する工程、および、前記第1および第2の高分子電解質膜上に、それぞれ触媒層を形成する工程を有することを特徴とするものである。

【0017】本発明の燃料電池用電解質膜-電極接合体の第3の製造方法は、第1の高分子電解質膜上に、金属を担持した粒子を分散させた高分子電解質溶液を塗布する工程、前記塗布溶液中の溶媒を揮発させ、前記第1の高分子電解質膜上に前記粒子を含む高分子電解質層を形成する工程、前記第1の高分子電解質膜の高分子電解質層側の面に、第2の高分子電解質膜を結合させる工程、および、前記結合された第1および第2の高分子電解質膜上に、それぞれ触媒層を形成する工程を有することを特徴とするものである。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明のMEAは、電池作動中に高分子電解質膜内での水の自己生成反応を効率的に行わせるために、高分子電解質膜の中間部に、金属を担持した粒子（以下、触媒担持粒子で表す）を含有させたものである。高分子電解質膜を自己加湿により湿潤状態にするためには、高分子電解質膜の内部、特に、ほぼ中央部の層で水を生成させることが有効である。高分子電解質膜の表面層で生成した水は、電極に供給される燃料ガスおよび酸化剤ガスの流れの中に逸散し易い。従って、触媒作用を有する上記金属は、高分子電解質膜の中間部、すなわち高分子電解質膜の表面を除く内部の領域、好ましくは、ほぼ中央部の層に含有させることが有効である。これにより、必要最小量の金属を有効に活用して、電池作動中のプロトン伝導性が高いMEAを提供することができる。さらにこのMEAを用いることで、低コストで高性能のPEFCを提供することができる。

【0019】PEFCのアノード側セパレータ板には燃

料ガスを、カソード側セパレータ板には酸化剤ガスを、それぞれのガス拡散層に導くための溝状の流路が形成されている。燃料電池の作動中には、水和している水分子を随伴してプロトンがアノードからカソードに移動すると共に、カソードでは電池反応によって水が生成する。これによってカソード側の水分が増加し、アノード側の水分が減少すると、次に双方の水分の平衡状態を保つための逆拡散現象が起こり、カソード側からアノード側に逆拡散水が流れる。

【0020】このような水の生成および移動現象により、電池作動中の各電池要素内の水分の存在状況が変化する。その存在状況は、その箇所のアノードに供給される燃料ガスの流路の入口あるいは出口からの距離に大きく依存し、高分子電解質膜の湿潤状態も燃料ガス流路の入口近傍から出口近傍にかけて大きく異なる。従って本発明では、前記中間部に含まれる触媒担持粒子の平面的な含有量分布を、高分子電解質膜が乾燥し易い箇所が多く、湿潤し易い箇所で少なくなるように制御することが有効である。このように触媒担持粒子の含有量分布を制御することで、高分子電解質膜が乾燥し易い箇所での自己生成水の生成速度を高め、水分が湿潤し易い箇所での生成速度を低くすることができる。これにより、電池作動中に高分子電解質膜の全域を適切な湿潤状態に保つことができる。

【0021】上記の水管理は、低加湿の反応ガスを供給しながら、比較的高い電流密度で燃料電池を作動させる場合に特に重要視される。このような作動条件では、燃料ガスの流路の入口近傍の高分子電解質膜が乾燥し易く、出口近傍にかけて湿潤し易い傾向がある。従って、本発明では、高分子電解質膜の中間部に含まれる触媒担持粒子は、燃料ガス流路の入口に近い側で高密度に分布させ、燃料ガス流路の出口に近い側にかけて低密度に分布させることが一層好ましい。

【0022】本発明の触媒担持用粒子に担持させる金属は、白金、金、パラジウム、ルビジウム、イリジウムおよびルテニウムなどが有効であり、白金、金およびルテニウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種であることが好ましい。なかでも特に、白金を含む金属が好ましい。金属は、その平均粒径が小さいほど単位重量あたりの反応に有効な表面積が大きくなるので使用量を低減できる。そのため、金属の平均粒径は10nm以下、特に、5nm以下とするのが好ましい。

【0023】本発明における触媒担持用粒子としては、金属を容易に担持させることができる炭素粒子が好ましい。炭素粒子以外に、例えば、シリカ、酸化チタン、アルミナおよびモレキュラーシーブなどの親水性を有する粒子を用いることができる。親水性粒子を用いることにより、高分子電解質膜中の親水基（スルホン酸基）は隣接する親水性粒子の表面の親水基に配向するので、親水性粒子上の金属は高分子電解質膜中の三次元ネットワー

ク状に広がった導通路に近接して存在することになる。これによって、水素ガスと酸素ガスによる膜内での水の生成反応を効率よく行わせることができる。

【0024】金属を担持した炭素粒子を親水化させる方法としては、硝酸中で炭素粒子を約100℃で2時間程度加熱する方法、水蒸気中で炭素粒子を約300℃で数時間加熱する方法などがある。これにより、炭素粒子表面の水素基やアルキル基が酸化されて、親水基であるカルボキシル基や水酸基に変化する。

【0025】本発明の第1～3のMEAの製造方法により、高分子電解質膜の中間部に触媒担持粒子を含有させたMEAを容易かつ効率的に製造することができる。さらに、従来の製造方法のような煩雑で長時間を要する多くの工程や、各工程毎の高分子電解質膜の洗浄工程などが不要なため、極めて短時間で歩留まり良くMEAを製造できる。その上に、高分子電解質膜中の金属の含有箇所と含有量を正確にコントロールすることができるので、高価な金属の使用量を大幅に削減できる。以下、本発明のMEAの各製造方法について個別に説明する。

【0026】本発明のMEAの第1の製造方法は、第1の高分子電解質膜上に触媒担持粒子を散布し、その散布面に第2の高分子電解質膜を結合させることを特徴とする。この方法には、完全にドライプロセスでMEAを製造できるというメリットがある。この製造方法によるMEAの製造プロセスを図3に例示する。まず図3(a)のように、第1の高分子電解質膜31上に金属32を担持した粒子33を均一に散布する。次に、前記粒子33を散布した側の高分子電解質膜31の面に、熟ローラーにより第2の高分子電解質膜34を圧着して結合させ、図3(b)のように、触媒担持粒子33がほぼ中央の層に存在する複合高分子電解質膜35を作製する。

【0027】この複合高分子電解質膜35の両側の面にそれぞれ触媒層36および37を形成して、図3(c)のような触媒層付き電解質膜を作製する。これら触媒層36および37の外側にそれぞれカーボンペーパーなどからなるガス拡散層を取り付けてMEAが構成される。複合高分子電解質膜35に触媒層36および37を形成する方法は、予め支持体上に形成された触媒層を複合高分子電解質膜上に熱転写する方法の他に、印刷などにより複合高分子電解質膜上に触媒ペーストを塗布して乾燥する方法を採っても良い。また、触媒層をカーボンペーパー上に予め形成し、このカーボンペーパーの触媒層側の面を高分子電解質膜に圧着してMEAを作製することもできる。

【0028】燃料ガス流路の入口に近い側で触媒担持粒子を高密度に分布させ、出口に近い側にかけて低密度に分布させた高分子電解質膜を作製する場合には、図3(a)の工程において、第1の高分子電解質膜31の入り口側マニホルドから出口側マニホルドにかけて、散布量を減少させて触媒担持粒子33を散布すればよい。そ

の散布方法としては、例えば、一方の辺から対向する他方の辺にかけて開口率を変化させたメタルマスクを介して、触媒担持粒子を窒素ガスとともに噴霧する方法、開口面積が異なる複数枚のマスクを順次使用して、複数回の噴霧を行い、散布量分布を変化させる方法、および、噴霧容器の移動速度を変えて触媒担持粒子を噴霧しながら、噴霧容器を高分子電解質膜上を移動させる方法を採用することができる。

【0029】本発明のMEAの第2の製造方法は、第1の高分子電解質膜上に塗布した高分子電解質溶液中の触媒担持粒子を沈降させ、この塗布溶液を乾燥して、触媒担持粒子を下層部に偏在させた第2の高分子電解質膜を第1の高分子電解質膜上に形成することを特徴とする。図4にその製造プロセスの例を示す。まず、図4(a)のように、第1の高分子電解質膜44上に、金属42を担持した粒子43を分散させた高分子電解質溶液41をダイコーターで塗布する。これを静置して、塗布溶液41中の触媒担持粒子43を図4(b)のように沈降させる。

【0030】次いで、これを高温槽内に入れて乾燥し、塗布溶液41中の溶媒を揮発させて除去する。これにより、触媒担持粒子43が下層部に偏在して密集した第2の高分子電解質膜45が第1の高分子電解質膜44上に形成され、図4(c)のように、触媒担持粒子43をほぼ膜の中央部のみに層状に存在させた複合高分子電解質膜46が作製される。この複合高分子電解質膜46の両側のそれぞれに触媒層47および48を形成し、図4

(d)のような触媒層付き電解質膜を作製する。触媒層付き電解質膜の両側のそれぞれに、カーボンペーパーからなるガス拡散層を結合することでMEAを構成できる。

【0031】上記に類似した複合高分子電解質膜の作製方法として、次の方法を採用することができる。まず、合成樹脂フィルムなどの支持体上に、触媒担持粒子を分散させた高分子電解質溶液を塗布し、これを静置して、塗布溶液中の触媒担持粒子を沈降させる。これを高温槽内に入れて乾燥し、塗布溶液中の溶媒を揮発させて除去することにより、触媒担持粒子が下層部に偏在した高分子電解質膜を作製する。支持体から剥離した前記高分子電解質膜の下層部側の面を、触媒担持粒子を含まない他の高分子電解質膜に結合させる。これにより、中間部に触媒担持粒子を含む複合高分子電解質膜を作製することができ

る。

【0032】高分子電解質溶液の溶媒には、エタノール、メタノール、プロパノール、ブタノール、水、およびそれらの混合溶媒などを使用できる。炭素数の多いアルコール類は、乾燥に長時間を要するので、溶媒としては好ましくない。また、触媒担持粒子は、高分子電解質溶液中での沈降速度が高いことが望ましい。そのため、金属を担持する粒子が炭素粒子である場合には、金属の担持率を25重量%以上、特に40重量%以上としたも

のが好ましい。

【0033】本発明のMEAの第3の製造方法は、第1の高分子電解質膜上に触媒担持粒子を分散させた高分子電解質溶液を塗布し、これを乾燥して触媒担持粒子を含む高分子電解質層を形成し、この層に第2の高分子電解質膜を結合させることを特徴とする。図5にその製造プロセスの例を示す。まず、図5(a)のように、金属52を担持した粒子53を分散させた高分子電解質溶液54を第1の高分子電解質膜51上にダイコーターで塗布する。これを高温槽内に入れて乾燥し、塗布溶液54中の溶媒を揮発させて除去し、触媒担持粒子53を含む高分子電解質層55を形成する。この場合、触媒担持粒子53を塗布溶液54中で沈降させることは特に必要としないので沈降工程を省略できる。また、金属担持率が低い低比重の触媒担持粒子53を用いることもできる。

【0034】次に、高分子電解質層55上に第2の高分子電解質膜56を熱ローラーにより結合させて、図5(b)のような、中間部に触媒担持粒子を含有する複合高分子電解質膜57を作製する。この複合高分子電解質膜57の両側のそれぞれに触媒層58および59を形成し、図5(c)のような触媒層付き電解質膜を作製する。この触媒層付き電解質膜の両側のそれぞれに、カーボンペーパーからなるガス拡散層を結合することでMEAを構成できる。

【0035】高分子電解質層55は、その両側の高分子電解質膜51および56に比較して電気化学的腐食を受けにくい。そのため、高分子電解質層55を形成する高分子電解質としては、耐久性は低いがプロトン導電性が高い炭化水素系の電解質材料、例えば、スルホン化トリフルオロスチレン重合体、スルホン化スチレン-ブタジエンランダムブロック重合体、酸ドープポリベンズイミダゾール、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリフェニルキノキサレン、スルホン化ポリベンズイミダゾール、スルホン化フッ素化ポリイミドなどを単体で使用したり、これらをパーフルオロアルキルスルホン酸系材料とブレンドして使用することもできる。さらに、高分子電解質層にシリカ粒子、酸化チタンなどの保湿剤、あるいはフッ素樹脂繊維などを含有させて、複合高分子電解質膜の保湿性能や機械強度を高めることもできる。

【0036】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0037】《実施例1》図3に示した製造プロセスによりMEAを作製した。まず、第1の高分子電解質膜31は、高分子電解質（旭硝子（株）製のFlemion）の7重量%エタノール溶液20mlを直径20cmのシャーレに入れ、一昼夜室温で放置した後、130℃で30分乾燥させ、シャーレの底面に形成した厚さ20μmの膜を剥離して作製した。触媒担持粒子33には、

金属 32 (平均径 2 nm の白金粉) を 50 重量% 持した平均粒径 30 nm の炭素粒子 (ケッチェンインターナショナル製: ケッチェンブラック EC) を親水化処理したものを用いた。親水化処理は、触媒担持粒子 2.0 g に硝酸を 20 ml 加え、スターラーで攪拌しながら 100℃ で 2 時間加熱した後、蒸留水で十分に洗浄し、乾燥させて行った。

【0038】第 1 の高分子電解質膜 31 上に 6 cm × 6 cm の正方形の窓を有するメタルマスクをのせ、これに、直径約 50 cm の半球状のアクリル樹脂製中空容器をかぶせ、その頂上部の穴から触媒担持粒子 33 を含む乾燥チッ素ガスを吹き込み、図 3 (a) のように、第 1 の高分子電解質膜 31 上に触媒担持粒子 33 を均等に散布した。次いで、第 1 の高分子電解質膜 31 の触媒担持粒子 33 が散布された側の面と、触媒担持粒子を含まない第 2 の高分子電解質膜 34 を重ね合わせ、その外側をフッ素樹脂シートで包んで二本の熱ローラーの間に挿入して加圧し、両者を結合させた。これにより、図 3

(b) のように、触媒担持粒子 33 がほぼ中央の層に存在する複合高分子電解質膜 35 を作製した。この複合高分子電解質膜 35 中の白金含有量は約 0.01 mg/cm² であった。

【0039】次に、第 1 および第 2 の高分子電解質膜 31 および 34 のそれぞれの外側に、予め触媒層 36 および 37 が形成された支持体の触媒層側を重ね合わせ、その外側をフッ素樹脂シートと耐熱ラバーシートで包んで保護し、135℃ のホットプレス装置で圧着した。次いで、触媒層 36 および 37 のそれぞれの支持体を剥離して、図 3 (c) のような触媒層付き電解質膜を作製した。上記の触媒層は、膜厚 50 μm の正方形 (6 cm × 6 cm) のポリプロピレン製支持体上に触媒ペーストをバーコーターにより塗布し、室温で乾燥する方法で形成した。触媒層の白金含有量は約 0.2 mg/cm² であった。触媒ペーストは、親水化処理していない白金担持炭素粒子 5.0 g に蒸留水を 15 cc 加え、これに高分子電解質 (旭硝子 (株) 製の Flemion) の 9 重量% エタノール溶液 25.0 g を加えて、超音波振動を与えながらスターラーで 1 時間攪拌して調製した。

【0040】この触媒層付き電解質膜を用いて図 1 に示す MEA を作製した。まず、触媒層付き電解質膜の外側のアノード側触媒層 36 およびカソード側触媒層 37 に、それぞれアノード側ガス拡散層 38 およびカソード側ガス拡散層 39 を重ね合わせ、その外側にガスカート 40 を載置した。これらをフッ素樹脂シートで包んで保護し、温度 135℃ のホットプレスにより圧着した。ガス拡散層には、(株) 東レ製のカーボンペーパーをフッ素樹脂の水性分散液 (ダイキン工業 (株) ND-1) に浸した後、300℃ で焼成したものをを用いた。

【0041】《比較例 1》実施例 1 の第 1 の高分子電解質膜と同様の方法で、厚さ 40 μm の高分子電解質膜を

作製した。次いで、この高分子電解質膜中のスルホン酸基 2 モルに対して 1 モルの白金アンミン錯体がイオン交換反応をするとしたときの 20 倍量の白金アンミン錯体を蒸留水に溶解させた液を調製した。この液に前記高分子電解質膜を浸し、60℃ で 5 時間振とうして白金アンミン錯体を高分子電解質のプロトンとイオン交換させた。これを蒸留水で 4 時間洗浄後、大量のヒドラジンに溶かした蒸留水中に浸し、60℃ で 5 時間振とうして白金微粒子を高分子電解質膜中に析出させた。

【0042】さらに、この高分子電解質膜を 4 規定の塩酸に浸し、60℃ で 5 時間振とうしてスルホン酸基をプロトン型に戻した。これを蒸留水で十分に洗浄し 110℃ で 20 分乾燥させた。このときの高分子電解質膜中の白金含有量は約 0.15 mg/cm² であった。前記の白金を析出させた高分子電解質膜の両側に、実施例 1 と同様の方法で触媒層をそれぞれ転写し、触媒層付き電解質膜を作製した。このときの触媒層中の白金含有量は実施例 1 と同様、約 0.2 mg/cm² であった。この触媒層付き電解質膜を用いて、実施例 1 と同様にして MEA を作製した。

【0043】《比較例 2》比較例 1 と同様にして、厚さ 40 μm の高分子電解質膜を作製した。この高分子電解質膜の両側に、実施例 1 と同様の方法で触媒層をそれぞれ転写し、触媒層付き電解質膜を作製した。このときの触媒層中の白金含有量は実施例 1 と同様、約 0.2 mg/cm² であった。この触媒層付き電解質膜を用いて、実施例 1 と同様にして MEA を作製した。

【0044】《実施例 2》実施例 1 と同様にして、厚さ 20 μm の第 1 の高分子電解質膜を作製した。図 7 に模式的に示すように、上記高分子電解質膜 31 上に親水性の白金担持炭素粒子を三回に分けて散布した。まず、実施例 1 と同様にして、6 cm × 6 cm の窓を有するメタルマスクを用いて白金担持炭素粒子を均等に散布し、第 1 の散布層 82a を形成した。但し、この場合の白金担持炭素粒子の単位面積当たりの散布量は実施例 1 の 1/4 とした。

【0045】次いで、この第 1 の高分子電解質膜 31 上に 6 cm × 4 cm の長方形の窓を有するメタルマスクを、その窓の長辺が第 1 の散布層 82a の一辺と重なるようにのせ、前記と同様の方法で白金担持炭素粒子を均等に散布し、第 2 の散布層 82b を形成した。この場合の白金担持炭素粒子の単位面積当たりの散布量は、実施例 1 の 1/3 とした。さらに、この第 1 の高分子電解質膜 31 上に 6 cm × 2 cm の長方形の窓を有するメタルマスクを、その長辺が第 1 および第 2 の散布層 82a および 82b の長辺と重なるようにのせ、前記と同様の方法で白金担持炭素粒子を均等に散布し、第 3 の散布層 82c を形成した。この場合の白金担持炭素粒子の単位面積当たりの散布量は、実施例 1 の 1/3 にした。

【0046】次に、白金担持炭素粒子を散布した側の第

1の高分子電解質膜の面と、白金担持炭素粒子を噴霧していない第2の高分子電解質膜を重ね合わせ、実施例1と同様に熱ローラーを用いて圧着し、複合高分子電解質膜を作製した。この複合高分子電解質膜を用いて実施例1と同様の方法で図2に示すMEAを作製した。このMEAでは、図7の散布量分布と同じ分布で、白金担持炭素粒子33が第1および第2の高分子電解質膜31および34の接合面の近傍に存在しており、その白金含有量は6cm×6cmの全存在領域を平均して約0.006mg/cm²であった。

【0047】実施例1、2、比較例1、および比較例2の方法で作製したそれぞれのガスケット付きのMEAを用い、PEFCの単電池を構成した。図8にこれらの単電池の断面図を示す。図8において、ガスケット付きMEA108は上記の各々の方法で作製されたもので、電解質膜101とその外側に配置されたアノード側触媒層102およびカソード側触媒層103、アノード側ガス拡散層104およびカソード側ガス拡散層105、ならびにガスケット106からなっている。ガス拡散層104あるいは105の外側には、アノード側ガス流路109あるいはカソード側110を有するセパレータ板113あるいは114が取り付けられている。セパレータ板113あるいは114の外側には冷却水流路111あるいは112が設けられている。但し、実施例2の単電池はアノード側の燃料ガス（水素ガス）のガス流路の入口側と、電解質膜中の白金担持炭素粒子の含有密度が高い側が一致するようにして構成した。

【0048】これらの各単電池の温度を75℃に保持し、アノード側に70℃の露点となるように加湿・加温した水素ガスを、カソード側に30℃の露点となるように加湿した空気をそれぞれ供給した。これらの各単電池について、水素利用率70%、酸素利用率40%の条件で放電を行い、電流と電圧の関係を調べた。図9に各電池の電流-電圧特性を示す。縦軸は単電池の電池電圧(V)、横軸はMEAの単位面積あたりの放電電流(mA/cm²)を示す。

【0049】図9に見られるように、実施例1（中間部に白金担持炭素粒子を含有する複合高分子電解質膜を用いた電池）、実施例2（白金担持炭素粒子の含有量分布を変化させた複合高分子電解質膜を用いた電池）、および比較例1（従来法により白金を含有させた高分子電解質膜を用いた電池）では、比較例2（白金担持炭素粒子を含まない高分子電解質膜を用いた電池）と比較して、いずれも各電流領域で高い作動電圧が観測された。特に、実施例2では、白金触媒の使用量を実施例1の約1/2に低減したにも拘わらず、実施例1にほぼ匹敵する良好な電池特性を示した。比較例2は実施例1と同等の

電池特性を示したが、実施例1と比較して、MEAの作製に極めて長時間を要し、また、15倍以上という大量の白金触媒を必要とした。

【0050】

【発明の効果】本発明により、白金などの金属の使用量を必要最小限に止めた高性能の燃料電池用電解質膜-電極接合体を提供することができる。さらに、本発明により、前記電解質膜-電極接合体を安定した品質で容易に製造することができる。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1における電解質膜-電極接合体の縦断面図である。

【図2】本発明の実施例2における電解質膜-電極接合体の縦断面図である。

【図3】本発明の電解質膜-電極接合体の製造方法の実施の形態を示す縦断面図である。

【図4】本発明の電解質膜-電極接合体の製造方法の他の実施の形態を示す縦断面図である。

20 【図5】本発明の電解質膜-電極接合体の製造方法のさらに他の実施の形態を示す縦断面図である。

【図6】従来の電解質膜-電極接合体の縦断面図である。

【図7】本発明の実施例における第1の高分子電解質膜上への触媒担持粒子の散布状態を示す模式図である。

【図8】本発明の実施例および比較例における各単電池の縦断面図である。

【図9】本発明の実施例および比較例における各単電池の電流-電圧特性を示す図である。

【符号の説明】

30 31、44、51 第1の高分子電解質膜

32、42、52 金属

33、43、53 触媒担持粒子

34、45、56 第2の高分子電解質膜

35、46、57 複合高分子電解質膜

36、37、47、48、58、59、102、103 触媒層

38、39、104、105 ガス拡散層

40 40、106 ガスケット

41、54 高分子電解質溶液

40 55 高分子電解質層

61 高分子電解質膜

101 電解質膜

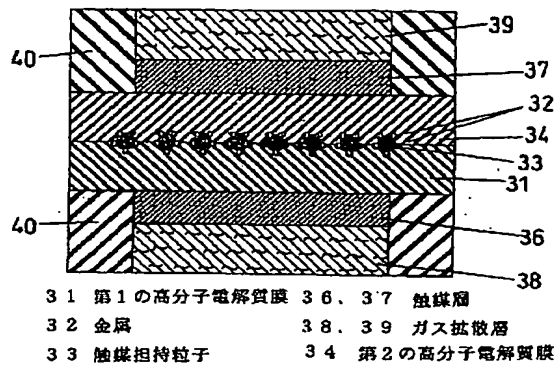
108 ガスケット付き電解質膜-電極接合体

109、110 ガス流路

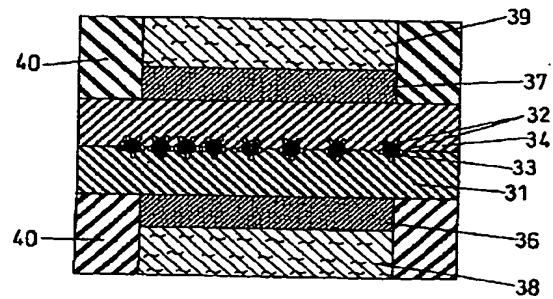
111、112 冷却水流路

113、114 セパレータ板

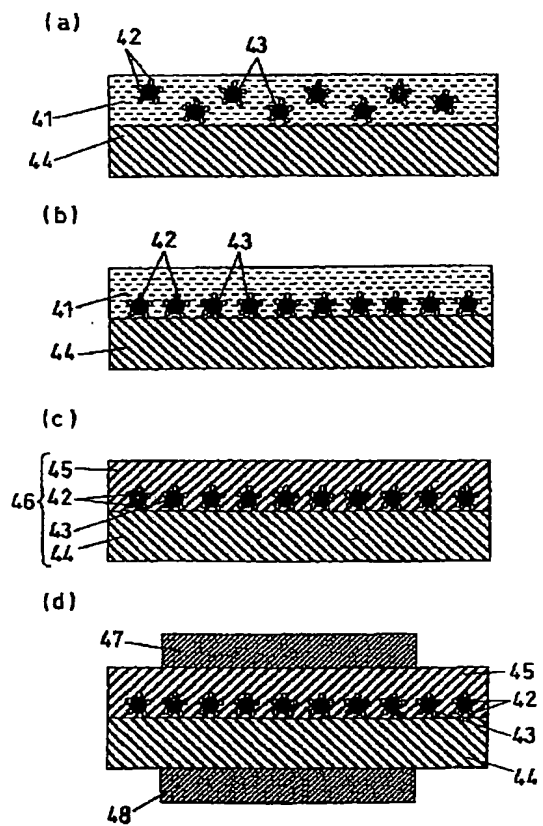
【図 1】



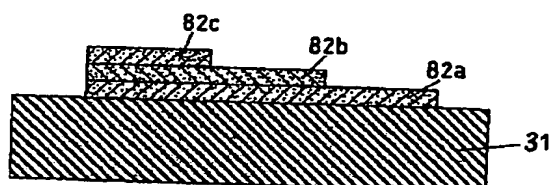
【図 2】



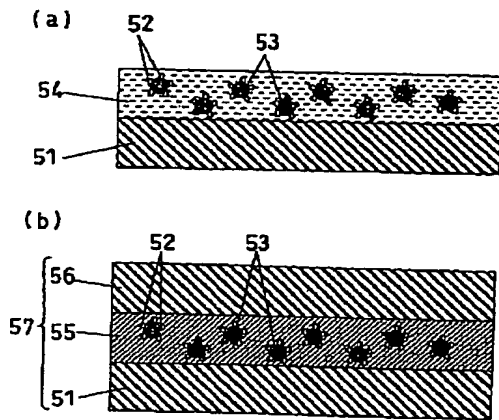
【図 4】



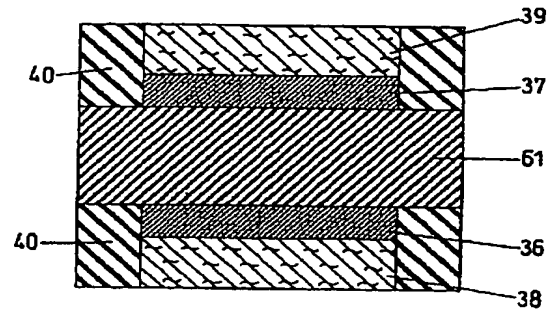
【図 7】



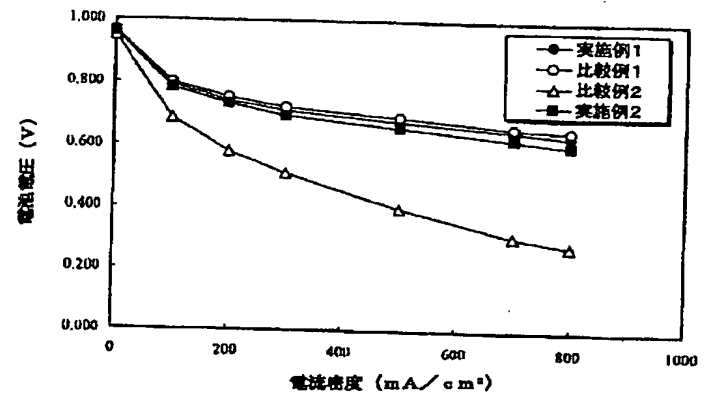
【図5】



【図6】



【図9】



【図8】

